

公開特許公報



特 許 願 (特許法第38条ただし書の規定による特許出願) (2)

昭和48年1月9日

特許庁長官 三宅幸夫 殿

1 発明の名称
フイルム エンジン
不透明ポリプロピレン延伸フィルムおよびその製造法

2 特許請求の範囲に記載された発明の概略
発 明 者

住 所 シ ガケン オフ シ オンカ タマワ
滋賀県大津市本藍田町1300番地の1

氏 名 マ ツ 波 浩 一 (ほか3名)

4 特許出願人
郵便番号 国 国 国 - □ □
住 所 大阪市北区堂島浜通2丁目8番地
名 称 (316) 東洋紡績株式会社
代表者 河 崎 邦 夫

添付書類の目録

- | | |
|-------------|-----|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 図 面 | 1 通 |
| (3) 願 書 副 本 | 1 通 |

1 字 訂 正
庁内整理番号

6949 37

6681 37

6692 48

② 日本分類

25(5)K4

25(5)H0

25(1)C111.12

明 細 書

1 発明の名称

不透明ポリプロピレン延伸フィルムおよびその製造法

2 特許請求の範囲

- (1) 少なくとも5%のβ晶アイソタクチックポリプロピレンを含有し、内部に均一に分散された微細な空隙と粗面を有する曇価30%以上の不透明ポリプロピレン延伸フィルム。
- (2) β晶アイソタクチックポリプロピレンを溶融押出ししてβ晶を含有するポリプロピレン未延伸フィルムを得、これを100~145℃の温度範囲で、少なくとも1方向に6倍を越えない範囲で延伸することを特徴とする不透明ポリプロピレン延伸フィルムの製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は内部に均一に分散された微細な空隙と表面に微細な凹凸を有し、描画性、印刷性の優れた不透明ポリプロピレン延伸フィルムおよびその製造法に関する。

従来から粗面を有するフィルムは、印刷用紙、トレーシングペーパー等として広く利用されている。このようなフィルムを製造する方法として、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ等の粗面化剤をフィルム原料の重合体に混合し、通常の方法で成形する方法、フィルムを粗面材で摺擦して粗面を作る方法、または粗面ロールで押延するエンボス法などがある。これらの方法は所望の粗面を得るために、第2、第3の物質を必要としたり、フィルムの形成と全く別個の工程を必要としたりして粗面の制御が難しい。その上、粗面の形状が鋭角的となつたり、あるいは粗面の山が潰れたりするなど種々の欠点を有する。またフィルム原料の重合体を溶融押出成形するに際し、冷却過程で延伸してフィルムの表面に球晶のクラッキングを生起せしめて粗面化する方法も知られているが、この方法は工程が簡単であるが粗面化度の制御が難しく、しかも得られるフィルムの透明度が高く、そのままでは

トレーシングペーパー等に用途が限定され、白度を要求される印刷用紙としては不適当である。

本発明者等はβ晶を含有するアイソタクチックポリプロピレンフィルムを特定条件下で延伸すると、内部に均一に分散された微細な空胞と粗面を有する不透明なポリプロピレン延伸フィルムが得られ、このフィルムは描画性、印刷性に優れることを見出し本発明に到達した。すなわち本発明は少なくとも5%のβ晶アイソタクチックポリプロピレンを含有し、内部に均一に分散された微細な空胞と粗面を有する曇価30%以上の不透明ポリプロピレン延伸フィルム、およびβ晶アイソタクチックポリプロピレンを溶融押出ししてβ晶を含有するポリプロピレン未延伸フィルムを得、これを100～¹⁴⁵~~150~~°Cの温度範囲で少なくとも1方向に6倍を越えない範囲で延伸することを特徴とする不透明ポリプロピレン延伸フィルムの製造法である。

わることがあるが、このような場合でも再溶融し、100°C前後で徐冷するとβ晶構造をとる。したがって、100°C前後で溶融状態から徐冷することによりβ晶構造をとり得る結晶性ポリプロピレンは、実質的に同一の原料として本発明に使用できる。)

β晶アイソタクチックポリプロピレンを溶融押出成形して未延伸フィルムを製造する工程において、溶融押出しの条件は任意で、通常のα晶ポリプロピレンからの製膜時の条件を採用してよいが、押出し直後のフィルムの冷却は70～130°C(冷却ロール温度)で徐冷することにより、得られる未延伸フィルム中になるべく多量のβ晶を生成させる。未延伸フィルムのβ晶は10%以上、望ましくは20%以上なければならない。この点は、通常のα晶アイソタクチックポリプロピレンからの溶融押出しフィルムの冷却の場合に、15～30°Cで急冷して球晶の生成をおさえるのと大いに異なっている。

β晶アイソタクチックポリプロピレンは、六方晶系の結晶構造を有し、通常の単斜晶系のα晶アイソタクチックポリプロピレンに比べて融点が高い。β晶アイソタクチックポリプロピレンに関しては、R. J. サムエルズ、R. Y. イエー: J. POLYMER SCI. A-2, 10, 385 (1972)などの報文がある。またその製造方法としては、通常の方法で重合したポリプロピレンに特殊な結晶化核剤を添加する方法が知られており、たとえば特公昭47-31930号では、結晶化核剤としてキナクリドキノン、置換キナクリドキノンあるいはそれらの金属キレート化合物をポリプロピレンの重合に際して添加してβ晶ポリプロピレンが得られる。

本発明のフィルムの製造に用いるβ晶アイソタクチックポリプロピレンとは、結晶部分が主として上記のようなβ晶構造のもの、あるいはβ晶構造をとり得る結晶性ポリプロピレンをいう。(β晶構造は溶融状態からの冷却条件により一時的に消失し、α晶構造に変

β晶を含有する未延伸フィルムを次いでβ晶を残しつつ熱延伸すると、前記のような空胞が発生し、表面の粗面化が起る。β晶は最終延伸フィルム中に少なくとも5%残存するように延伸条件を選ぶ必要がある。そのため延伸温度は100～145°Cの間が適当であり、100°C以下では実用的延伸速度、すなわち100%/分～100,000%/分でフィルムが破断しやすく、また¹⁴⁵~~150~~°C以上ではβ晶アイソタクチックポリプロピレンの結晶が融解してしまうためにフィルムは破断しやすい。延伸倍率は少なくとも1方向に6倍を越えない範囲である。1軸延伸においては6倍以下、2軸延伸においては縦横両方向にそれぞれ6倍以下である。延伸倍率が6倍を越えると、延伸によつて生成したフィルム内部の空胞が変形して潰れてしまい、透明性が高くなり白度を要求する印刷紙としてはそのままでは使用し難い。

延伸方法はロール法、テンター法、インフ

レーション法のいずれでもよく、所望により1軸延伸、同時2軸延伸もしくは逐次2軸延伸をおこなう。

延伸によつて不透明化されたフィルムをβ晶アイソタクチックポリプロピレンの融点以上の温度で熱処理してもよい。熱処理によりβ晶アイソタクチックポリプロピレンのα晶アイソタクチックポリプロピレンへの変換が生じて、不透明性に変化はない。

以上のようにして得られる延伸フィルム、すなわち本発明のフィルムは内部に均一に分散された微細な空隙と表面に微細な凹凸を有する不透明なフィルムである。フィルムの空隙と凹凸の量は使用目的により決定される。これらは成形延伸条件を適当に選ぶことにより容易に変えることができるが、得られるフィルムの曇価は50%以上であることが望ましい。フィルムの曇価が50%未満では、鉛筆・インクなどで筆記した場合、その筆跡を鮮明に読み取ることができない。

★の用途を持つ不透明ポリプロピレン延伸フィルムが得られることにある。

なお本発明方法は、用途に応じて顔料を添加した着色ポリマーにも適用でき、また寸法安定性、表面硬度の向上、平坦度の向上、印刷性、描画性の向上のため熱処理、コロナ放電処理あるいは化学的後処理などを行なうことができる。

以下実施例により本発明を説明する。なお、実施例中の測定方法は下記の方法により行なつた。

破断強伸度

ASTM-D882-64Tにより、20℃において測定した。

曇 価

ASTM-D1006-61により測定した。

衝撃強度

東洋精機製作所製フィルムインパクトテスターを用いて20℃において測定した。

本発明のフィルムはその粗面が硬く、鉛筆・インク等で描画することができ、消しゴム等で消字しても表面の微細な凹凸などは潰されず、しかも再描画性が良い。また熱に対する寸法安定性も良い。さらに、フィルム内部に多数の微細な空隙を有することによりインクの裏写りがなく従来の粗面フィルムでは行なうことが難しかつたオフセット印刷に充分適用可能である。

さらに本発明のフィルムは延伸が施されているため、引張強度、衝撃強度、耐折強度等の機械的強度や平面性に優れている。したがつて印刷用紙、トレーシングペーパーの他、テープ、ラベル、包装用フィルム、濾過膜等広汎な用途に使用することができる。

本発明方法はβ晶を含有するアイソタクチックポリプロピレン未延伸フィルムの成型時の冷却温度、延伸温度、延伸倍率等の条件を種々選択することにより、粗面化度あるいは光線透過率を自由に調節することができ、種

β 晶含有率

パーキン・エルマー製差動走査熱量計(DSC)を用いて窒素雰囲気下で昇温速度20℃/分で昇温し、DSCサーモグラムのα晶ピーク(約165℃)およびβ晶ピーク(約152℃)の面積より下式によつて求めた。

$$\beta \text{ 晶含有率} = \frac{\beta \text{ 晶ピーク面積}}{\alpha \text{ 晶ピーク面積} + \beta \text{ 晶ピーク面積}} \times 100 (\%)$$

粗面粒子径

顕微鏡写真による30点測定値

実施例 1

γ-キナクリドン(0.05重量%含有するアイソタクチックポリプロピレン(熱へプタン抽出残分96%、メルトフローインデックス3.4)を265℃にて溶融し、T-ダイより113℃の冷却ロール上に押出し、厚さ約400μの表面に凹凸のない均一な未延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルムはX線回折の結果、β晶構造からなっていることが確認された。(β晶含有率75%)

次にこの未延伸フィルムを1250にて縦横両方向に5000%/分の速度で、それぞれ3倍ずつ同時2軸延伸して厚さ75 μ の2軸延伸フィルムを得た。

得られた延伸フィルムの β 晶含有率は10%であり、顕微鏡によつて観察したところ、フィルムの内部には均一に分散された空胞が存在し、表面は約30 μ の径の凹凸の粗面であつた。また、このフィルムの曇価は90%であり、破断強度10.8 kg/cm^2 、破断伸度150%、衝撃強度3.6 $\text{kg}\cdot\text{cm}/25\mu$ であつた。

この不透明白色のポリプロピレン延伸フィルムは、初期描画性、消字性、再描画性に優れていた。さらに、インクによる滲出しあるいは裏写りがなかつた。

実施例 2

キナクリドンキノンを0.03重量%含有するアイソタクチックポリプロピレン(熱ヘプタン抽出分95.7%、メルトフローインデックス4.0)を264にて溶解し、T-ダイ

より950の冷却ロール上に押出し、厚さ400 μ の未延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルムはX線回折の結果、 β 晶構造からな

つていることが確認された。(β 晶含有率74%)

次にこの未延伸フィルムを1250にて縦方向に50,000%/分の速度で4倍延伸し、次いで横方向に5,000%/分の速度で5倍延伸した。

得られた延伸フィルムの β 晶含有率は6%であり、フィルム内部には均一に分散された空胞が多数存在し、表面には約30 μ の径の凹凸があつた。また、このフィルムの曇価は46%であり、縦方向破断強度は11.4 kg/cm^2 、縦方向破断伸度は115%、横方向破断強度20.7 kg/cm^2 、横方向破断伸度は49%、衝撃強度3.2 $\text{kg}\cdot\text{cm}/25\mu$ であつた。

比較例 1

T-キナクリドンを0.05重量%含有するアイソタクチックポリプロピレン(熱ヘプタン抽出分96%、メルトフローインデックス3.2)を265にて溶解し、T-ダイより170の冷却ロール上に押出し、厚さ400

より950の冷却ロール上に押出し、厚さ400 μ の未延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルムはX線回折の結果、 β 晶構造からなつていることが確認された。(β 晶含有率60%)

次に、この未延伸フィルムを1300にて10,000%/分の速度で縦方向に3倍延伸した。

得られた延伸フィルムの β 晶含有率は15%であり、フィルムの内部には均一に分散された直径0.5~2 μ の空胞が多数存在し、表面には約10~20 μ の径の凹凸が認められた。このフィルムの曇価は89%であつた。

実施例 3

T-キナクリドンを0.05重量%含有するアイソタクチックポリプロピレン(熱ヘプタン抽出分96%、メルトフローインデックス3.2)を265にて溶解し、T-ダイより1130の冷却ロール上に押出し、厚さ400 μ の未延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルムはX線回折の結果、 β 晶構造からな

1字添

μ の未延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルムはX線回折の結果、スメクチック構造に α 晶構造が混合したものであり、 β 晶構造を含まないことが確認された。

次にこの未延伸フィルムを1250にて縦横両方向にそれぞれ5000%/分の速度で3倍ずつ同時2軸延伸した。

得られた延伸フィルムの β 晶含有率は0%であり、フィルム内部には空胞が存在せず、表面にも凹凸がなかつた。またこのフィルムの曇価は3%であつた。

比較例 2

比較例1の未延伸フィルムを1500にて10分間熱処理したものは、X線回折によつて α 晶構造であることが確認された。(β 晶含有率0%) このフィルムを1450にて縦横両方向に5000%/分の速度で、それぞれ3倍同時2軸延伸したところ、表面に僅かな凹凸を有する透明なフィルムが得られた。

特許出願人 東洋紡績株式会社

⋈ 前記以外の発明者

住所 シ ガケン オオ ツ シ ホン カタ タ ヲウ
滋賀県大津市本堅田町 1300番地の1

氏名 ヨ ダ ケン タ ロウ
依 田 賢 太 郎

住所 シ ガ ケン オオ ツ シ ホン カ タ タ ヲウ
滋賀県大津市本堅田町 1300番地の1

氏名 ナガ ノ ヒ コ イチ
長 野 日 子

住所 ア イ チ ケン イ マ シ オオ ア ダ コ ツ ア マ エ ハ
愛知県犬山市大字木津字前畑 344番地

氏名 マシ ノ ヤ ス オ
吉 野 安 臣

DERWENT-ACC-NO: 1975-38230W**DERWENT-WEEK:** 198046*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Opaque polypropylene stretched
films prepd. by stretching
extruded isotactic polypropylene
film

PATENT-ASSIGNEE: TOYOBO LTD[TOYM]**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 49098478 A	September 18, 1974	JA
JP 80040411 B	October 17, 1980	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 49098478A	N/A	1973JP- 005374	January 9, 1973

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C08J9/00 20060101
CIPS	B29C49/00 20060101
CIPS	B29C55/00 20060101
CIPS	B29C55/02 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 49098478 A

BASIC-ABSTRACT:

Coarse-surfaced, opaque polypropylene film (haze value 30%) contg. uniformly dispersed micropores and 5% beta-crystal modification was obtd. by stretching an extruded isotactic polypropylene (I) film 600% at 100-45 degrees. In an example, (I) contg. 0.05% gamma-quinacridone was extruded to a 400mu thick smooth surfaced film beta modification content 75% which was simultaneously biaxially stretched 300% each at 125 degrees to give opaque film with beta modification content 10%, haze value 90%, tensile strength 10.0 kg./mm², elongation 150%, and impact strength 3.6 kg.-cm/25mu.

TITLE-TERMS: OPAQUE POLYPROPYLENE STRETCH FILM
PREPARATION EXTRUDE ISOTACTIC

DERWENT-CLASS: A17 A32

CPI-CODES: A04-G03C; A09-A02; A11-B02A; A11-B07A;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Multipunch Codes: 02& 03& 03- 041 046 050 415 435
447 450 494 516 523 551 556 567
573 575 577 586 596 597 602 688